

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 111 686
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 83110665.3

51 Int. Cl.³: C 08 G 6/02

22 Anmeldetag: 26.10.83

30 Priorität: 11.11.82 DE 3241735
24.09.83 DE 3334631

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.06.84 Patentblatt 84/26

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB NL SE

71 Anmelder: CHEMISCHE WERKE HÜLS AG
- RSP Patente / PB 15 - Postfach 13 20
D-4370 Marl 1(DE)

72 Erfinder: Dörffel, Jörg, Dr.
Bitterfelder Strasse 4
D-4370 Marl(DE)

72 Erfinder: Lange, Erhard, Dr.
Riegestrasse 14
D-4370 Marl(DE)

72 Erfinder: Otte, Werner, Dr.
Lipper Weg 195
D-4370 Marl(DE)

72 Erfinder: Heinrich, Friedrich, Dr.
Bitterfelder Strasse 7 a
D-4370 Marl(DE)

54 Benzinlösliche, hydrierte Alkylarylketon/Formaldehyd-Harze sowie deren Herstellung.

57 Benzinlösliche, hydrierte Alkylarylketon/Formaldehyd-Harze mit einem Sauerstoffgehalt > 6 Massen-% und einem Erweichungspunkt > 70 °C sowie deren Herstellung.

*Harze aus Alkyl-
Ketonen*

EP 0 111 686 A1

- RSP PATENTE -

Benzinlösliche, hydrierte Alkylarylketon/Formaldehyd-Harze sowie deren Herstellung

Gegenstand der Erfindung sind benzinlösliche, hydrierte Alkylarylketon/Formaldehyd-Harze sowie deren Herstellung.

5 Alkylarylketon/Formaldehyd-Harze sind bereits seit sehr langer Zeit in der Technik bekannt. Die ihnen anhaftenden Nachteile können durch eine hydrierende Behandlung zum Teil ausgeglichen werden.

10 Ein derartiges Verfahren wird in DE-PS 870 022 beschrieben. Dieser Stand der Technik lehrt, daß die Ausgangsharze je nach Wahl der Reaktionsbedingungen unterschiedlich weit hydriert werden können. In Abhängigkeit vom Hydrierungsgrad - festgelegt durch den noch vorhandenen Sauerstoffgehalt der nach der Reaktion erhaltenen Pro-
15 dukte - zeigen die Harze deutliche Unterschiede in ihren Eigenschaften.

20 Mit sinkendem Sauerstoffgehalt ergibt sich ein abfallender Erweichungspunkt - bis hin zu einem Erweichungspunkt von ca. 50 °C bei einem Sauerstoffgehalt von etwa 4 Massen-% (Ausgangsharz: Acetophenon/Formaldehyd-Harz - Erweichungspunkt: 68 °C, Sauerstoffgehalt: ca. 13 Massen-%). Vorteil der hydrierten sauerstoffarmen Harze ist ihre hervorragende Löslichkeit in Benzin, das in der Lackin-
25 dustrie sehr häufig als Lösemittel eingesetzt wird. Die Ausgangsharze und auch deren sauerstoffreichere Hydrierungsprodukte dagegen sind in aliphatischen Kohlenwasserstoffen praktisch unlöslich.

30 Deutlicher Nachteil der zwar in Benzin sehr gut löslichen Harze ist ihr niedriger Erweichungspunkt, so daß diese Harze wiederum für die Praxis wenig brauchbar sind.

Aufgabe war es, ein Harz zu finden, dessen gute Löslichkeit in Benzin erhalten bleibt, das aber einen der Praxis gerecht werdenden hohen Erweichungspunkt aufweist.

5

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch benzinlösliche, hydrierte Alkylarylketon/Formaldehyd-Harze, deren Alkylarylketon-Komponente einen Alkylrest mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2 C-Atomen in der Kohlenstoffkette und einen Arylrest mit 6 bis 10, vorzugsweise 6 C-Atomen im Kohlenstoffgerüst besitzt, mit einem Sauerstoffgehalt von >6 , vorzugsweise 7 bis 9,5 Massen-% und mit einem Erweichungspunkt von $>70^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise 75 bis 135°C , und insbesondere einem Erweichungspunkt von 85 bis 125°C , erfüllt.

15

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Herstellung der oben näher gekennzeichneten hydrierten Harze, indem ein Alkylarylketon/Formaldehyd-Harz bei einem Wasserstoffdruck von >200 bar, vorzugsweise 250 bis 350 bar, und bei Temperaturen im Bereich von 140 bis 300°C , in Gegenwart von Nickel, Palladium, Palladium/Kupfer oder Palladium/Nickel als Katalysator hydriert wird.

25

Die Reaktionstemperatur beträgt bei Einsatz von Nickelkatalysatoren 140°C bis 200°C , vorzugsweise 150°C bis 180°C . Werden Katalysatoren auf Basis Palladium eingesetzt, liegt die Reaktionstemperatur im Bereich von 180°C bis 300°C , vorzugsweise bei 200 bis 250°C .

30

Im Falle von Nickelkatalysatoren werden erfindungsgemäß solche eingesetzt, die mindestens 30 Massen-%, vorzugsweise mindestens 50 Massen-% und insbesondere mindestens 65 Massen-% Nickel (gerechnet als Metall) enthalten. Daneben können noch weitere Metalle in Form ihrer Oxide, wie z. B. Cu, Cr, Fe, Mg, Ca usw., in den Katalysatoren vorhanden sein. Letztere sind in Mengen bis zu 3 Mas-

35

sen-%, vorzugsweise bis zu 1 Massen-% (gerechnet als Metall) in dem Katalysator enthalten. Es können Trägermaterialien, wie z. B. Al_2O_3 , SiO_2 etc., einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden.

5

Bei Verwendung von Palladium als Katalysator enthält dieser 0,1 bis 10 Massen-% Palladium (gerechnet als Metall). Als Trägermaterial kommen in erster Linie Aluminiumoxid, Aktivkohle, Kieselgur oder Aluminiumsilikate infrage. Bevorzugt werden solche Katalysatoren eingesetzt, die Palladium in einer Konzentration von 0,1 bis 1 Massen-% auf der Oberfläche eines Aluminiumoxids - vorzugsweise in der γ - oder η -Modifikation - enthalten. Die spezifische Oberfläche des Katalysators soll vorzugsweise 50 bis 500 m^2/g , insbesondere 150 bis 250 m^2/g , betragen. Insbesondere für eine diskontinuierliche Arbeitsweise eignet sich neben Aluminiumoxid Aktivkohle als Trägermaterial. In diesem Fall enthält der Katalysator 1 bis 10 Massen-% Palladium.

20

Eine weitere erfindungsgemäße Arbeitsweise geht von Palladiumkatalysatoren in Verbindung mit den bereits beschriebenen Nickelkatalysatoren bzw. Kupferkatalysatoren als zusätzlichen Cokatalysatoren aus, wobei letztere mit Chrom oder Chrom/Nickel aktiviert sein können.

25

Hierdurch können bei diskontinuierlicher Arbeitsweise in kürzeren Zeiten oder bei kontinuierlicher Hydrierung im Festbett-Reaktor bei höheren Belastungen erfindungsgemäße Produkte erhalten werden. Bei der kontinuierlichen Arbeitsweise empfiehlt es sich, die Katalysatoren zu schichten bzw. zwei unterschiedlich beschickte Hydrier-Reaktoren nacheinander zu schalten, wobei die Hydrierung vorteilhafterweise zuerst am Palladium-Katalysator und dann an dem zweiten Katalysator, vorzugsweise einem aktivierten Kupfer-Katalysator, erfolgt. Das Volumenverhältnis von Palladium-Katalysator/Nickel- bzw. Kupfer-Katalysator liegt bei 1 : 0,05 bis 0,3.

35

Als Ausgangsprodukte eignen sich beispielsweise Kondensationsprodukte aus Acetophenon, Methylnaphthylketon, Acetylethylbenzol sowie Alkylphenylketone mit einem längeren Alkylrest, z. B. Propiophenon, Butyrophenon, 5 Acetyltetrahydronaphthalin bzw. Mischungen davon, einerseits, und Formaldehyd oder formaldehydabspaltenden Verbindungen, z. B. Paraformaldehyd, andererseits.

Derartige Harze werden, wie beispielsweise in der DE-PS 10 892 975 beschrieben, vorzugsweise durch Kondensation der Alkylarylketone mit etwa äquivalenten Mengen Formaldehyd in Gegenwart größerer Mengen Alkali hergestellt. Darüber hinaus können natürlich auch Harze eingesetzt werden, die durch Einsatz geringerer Formaldehydmengen erhalten werden. 15 Solche Produkte sind beispielsweise in der DE-PS 897 484 erwähnt. Insbesondere bevorzugt sind die in DE-PS 892 975 und DE-OS 33 24 287 beschriebenen Acetophenonharze.

Als Ausgangsprodukte können grundsätzlich auch die in 20 DE-PS 870 022 beschriebenen teilhydrierten, ethanol-löslichen, im Sauerstoffgehalt praktisch unveränderten Harze eingesetzt werden.

Die Hydrierung wird vorzugsweise in Gegenwart von Löse- 25 mitteln, wie z. B. Butanol, i-Butanol, Tetrahydrofuran, Dioxan oder anderen Ethern wie Alkylethern von Ethylenglykol oder Diethylenglykol durchgeführt. Die Auswahl dieser Lösemittel sollte vorteilhafterweise so getroffen werden, daß sowohl das Ausgangs- wie Endprodukt in ihnen 30 löslich ist. Grundsätzlich kann auch lösemittelfrei in der Schmelze gearbeitet werden. Wegen der leichteren Handhabung und einer einheitlicheren Produktqualität ist die kontinuierliche Hydrierung in Gegenwart von Lösemitteln vorzuziehen.

35

Für die erfindungsgemäßen Harze sind die Hydrierbedingungen wesentlich. Wird der Wasserstoffdruck zu gering gewählt, werden Harze mit zu niedrigen Erweichungspunkten

erhalten. Analog liegen die Verhältnisse bei der Reaktionstemperatur. Bei zu hoher Temperatur fällt insbesondere bei Verwendung von Nickel-Katalysatoren der Erweichungspunkt unerwünscht stark ab. Bei zu niedriger gewählter Temperatur werden die erfindungsgemäßen Harze erst in einer wirtschaftlich nicht vertretbaren Zeit erhalten.

Der Stand der Technik lehrt, daß mit fortschreitender Hydrierung, d. h. mit sinkendem Sauerstoffgehalt, der Ausgangsharze ihre Benzinlöslichkeit bis zu dem gewünschten Maße ansteigt, daß aber gleichzeitig der Erweichungspunkt dann soweit absinkt, daß die erhaltenen hydrierten Harze in vielen Fällen für die Praxis untauglich sind. Durch die Erfindung wird es nun möglich, die Ausgangsharze durch Hydrierung soweit zu modifizieren, daß sie ebenfalls die hohe Löslichkeit in Benzin aufweisen, ohne daß jedoch der Erweichungspunkt wesentlich absinkt. Die erfindungsgemäßen Harze weisen Erweichungspunkte auf, die sich in der Größenordnung der Ausgangsharze bewegen oder sogar darüber liegen.

Die erfindungsgemäßen Harze sind farblos, licht-, wärme- und witterungsbeständig. Aufgrund ihrer guten Verträglichkeit können sie zur Verbesserung der Härte, des Glanzes und der Haftfestigkeit lufttrocknenden Maler- und Autoreparaturlacken zugesetzt werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, sie auch Überzugsmitteln auf Basis gesättigter Polyester zur Verbesserung des Glanzes und der Haftfestigkeit zuzusetzen.

30

Die in den Beispielen angegebenen Erweichungspunkte wurden nach der Schmelzpunkt-Kapillarmethode (Aufheizgeschwindigkeit: 2 °C/min) bestimmt. Als Erweichungspunkt gilt die Temperatur, bei der eine pulverisierte Probe zusammensintert und transparent wird. -

35

Mit Buchstaben gekennzeichnete Beispiele sind nicht erfindungsgemäß.

BeispieleBeispiel 1

In einem Autoklaven wurden 165 g eines Acetophenon/
5 Formaldehyd-Harzes - hergestellt gemäß Beispiel 2 der
DE-PS 892 975 (Erweichungspunkt: 68 °C, Sauerstoffgehalt:
12,8 Massen-%) - in Gegenwart von 385 g Isobutanol und
16,5 g eines handelsüblichen (Harshaw Ni 5124) Nickel-
kontaktes (80,5 Massen-% NiO, 9,1 Massen-% SiO₂, 0,6 Mas-
10 sen-% CaO, 0,7 Massen-% MgO, 0,5 Massen-% Cr₃O₄, 0,3 Mas-
sen-% Fe₂O₃ und 7,5 Massen-% Al₂O₃, Glühverlust 0,8 Mas-
sen-%) bei einem Wasserstoffdruck von 300 bar und einer
Temperatur von 150 °C 2 Stunden hydriert, wobei 102 l Was-
serstoff (bezogen auf 0 °C und 1 bar) aufgenommen wurden.
15 Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum bei 175 °C wurde
ein wasserhelles, sprödes Harz mit einem Erweichungspunkt
von 86 °C (Sauerstoffgehalt: 7,6 Massen-%) erhalten. Das
Harz löste sich einwandfrei in n-Hexan, Testbenzin (Siede-
bereich 145 bis 200 °C; 17 Vol-% aromat. Anteile) und in
20 Normalbenzin (Siedebereich: 60 bis 95 °C; 0,8 Vol-%
aromat. Anteile). In Ethanol war das Harz unlöslich.

Beispiel 2

550 g einer 30 %igen Lösung eines handelsüblichen ethanol-
25 löslichen hydrierten Acetophenon-Harzes (Erweichungspunkt:
113 °C, Sauerstoffgehalt: 12,2 Massen-%) (Kunstharz SK)
in i-Butanol wurde bei einem Wasserstoffdruck von 300 bar
und einer Temperatur von 175 °C in Gegenwart von 16,5 g
Raney-Nickel 8 Stunden in einem Stahlautoklaven hydriert,
30 wobei insgesamt 96 l Wasserstoff (bezogen auf 0 °C und
1 bar) aufgenommen wurden. Nach vollständiger Entfernung
des i-Butanols wurde ein wasserklares Harz mit einem
Erweichungspunkt von 81 °C und einem Sauerstoffgehalt
von 6,6 Massen-% erhalten. Das Produkt war sowohl in
35 Ethanol als auch in n-Hexan, Testbenzin und Normalbenzin
löslich.

Beispiel 3

In einer 2,3 l Festbett - Hydrierapparatur, gefüllt mit dem in Beispiel 1 beschriebenen Ni-Katalysator wurde eine Acetophenon/Formaldehyd-Harzlösung (entsprechend
5 Beispiel 1) kontinuierlich über einen Zeitraum von 2 Monaten bei einer Temperatur von 180 °C, einem H₂-Druck von 300 bar und einer Belastung von 0,4 bis 0,5 l Harzlösung/l Kontakt·h hydriert. Der Versuch wurde nach den 2 Monaten willkürlich abgebrochen,
10 ohne daß ein merkliches Nachlassen der Katalysatoraktivität festgestellt werden konnte. Die erhaltenen Produkte wiesen einen Sauerstoffgehalt von 7,3 Massen-% und einen Erweichungspunkt von 88 °C auf. Sie waren einwandfrei in Ethanol, n-Hexan, Testbenzin und Normal-
15 benzin löslich.

Beispiel A

Entsprechend Beispiel 2 der DE-PS 870 022 wurde eine 50 %ige Lösung eines hydrierten Acetophenon/Formaldehyd-
20 Harzes (Erweichungspunkt: 68 °C, Sauerstoffgehalt: 12,8 Massen-%) in Butanol in Gegenwart von 10 % Raney-Nickel (bezogen auf das Harz) bei einem Wasserstoffdruck von 120 bar und einer Temperatur von 180 °C in einem Stahlautoklaven hydriert. Der Versuch
25 wurde bei einer Wasserstoffaufnahme von 50 l/100 g Acetophenonharz (bezogen auf 0 °C und 1 bar) abgebrochen. Das erhaltene Produkt, das einwandfrei in n-Hexan, Testbenzin und Normalbenzin löslich war, hatte einen Sauerstoffgehalt von nur 4,2 Massen-% und einen Er-
30 weichungspunkt von 48 °C.

Beispiel 4

In einem Autoklaven wurden 165 g des im Beispiel 1 eingesetzten Acetophenon/Formaldehyd-Harzes in Gegenwart von
35 385 g Isobutanol und 50 g eines handelsüblichen Pd-Kontaktes (0,5 % Pd auf Al₂O₃) bei einem Wasserstoffdruck von 300 bar und einer Temperatur von 200 °C 4 Stunden

hydriert, wobei 124 l Wasserstoff (bezogen auf 0 °C und 1 bar) aufgenommen wurden. Nach Entfernung des Lösemittels (im Vakuum bei 175 °C) erhielt man ein wasserhelles, sprödes Harz mit einem Erweichungspunkt von 93 °C (Sauerstoffgehalt: 8,8 Massen-%), das sich einwandfrei in n-Hexan, Testbenzin, Normalbenzin und Ethanol löste.

Beispiel 5

In einer 400 ml Festbett-Hydrierapparatur, gefüllt mit einer Katalysatorschichtung aus 350 ml des in Beispiel 4 eingesetzten Pd-Kontaktes und 50 ml eines ebenfalls handelsüblichen Cu/Cr-Kontaktes (33 % CuO, 37 % Cr₂O₃, 8 bis 10 % CaO, 8,5 bis 10 % SiO₂) wurde eine 30 Massen-%ige Lösung des in Beispiel 1 beschriebenen Acetophenon/Formaldehyd-Harzes in Tetrahydrofuran kontinuierlich bei einer Temperatur von 220 °C und einem Wasserstoffdruck von 300 bar bei einer Belastung von 0,4 l Harzlösung/l Kontakt·h hydriert. Dabei lief die Harzlösung zuerst über den Pd-, dann über den Cu/Cr-Kontakt. Der Versuch wurde willkürlich nach 14 d abgebrochen, ohne daß man ein merkliches Nachlassen der Katalysatoraktivität feststellte. Das erhaltene Produkt hatte einen Sauerstoffgehalt von 8,6 Massen-% und einen Erweichungspunkt von 95 °C. Das Harz war einwandfrei in Ethanol, n-Hexan, Testbenzin und Normalbenzin löslich.


Beispiel 6

In einem Autoklaven wurden 165 g eines gemäß Versuch 3 der DE-OS 33 24 287 in Gegenwart von Triethylbenzylammoniumchlorid hergestellten Acetophenonharzes (Erweichungspunkt: 99 °C, Sauerstoffgehalt: 12,55 Massen-%) in 385 g Isobutanol gelöst und wie im Beispiel 4 beschrieben hydriert. Man erhielt ein Harz mit einem Erweichungspunkt von 117 °C (Sauerstoffgehalt: 7,6 Massen-%), das sich einwandfrei in n-Hexan, Testbenzin, Normalbenzin und Ethanol löste.

Patentansprüche:

1. Benzinlösliches, hydriertes Alkylarylketon/Formaldehyd-
Harz, dessen Alkylarylketon-Komponente einen Alkylrest
mit 1 bis 4 C-Atomen in der Kohlenstoffkette und ei-
nen Arylrest mit 6 bis 10 C-Atomen im Kohlenstoff-
gerüst besitzt, mit einem Sauerstoffgehalt > 6 Massen-%
und einem Erweichungspunkt > 70 °C.
2. Benzinlösliches, hydriertes Alkylarylketon/Formaldehyd-
Harz gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß es einen Sauerstoffgehalt im Bereich 7 bis 9,5
Massen-% aufweist.
3. Benzinlösliches, hydriertes Alkylarylketon/Formaldehyd-
Harz gemäß den Ansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß es einen Erweichungspunkt im Bereich von 75 bis
135 °C aufweist.
4. Benzinlösliches, hydriertes Alkylarylketon/Formaldehyd-
Harz gemäß den Ansprüchen 1 und 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß es einen Erweichungspunkt im Bereich von 85 bis
125 °C aufweist.
5. Verfahren zur Herstellung eines benzinlöslichen,
hydrierten Alkylarylketon/Formaldehyd-Harzes gemäß
den Ansprüchen 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß ein Alkylarylketon/Formaldehyd-Harz bei einem
Wasserstoffdruck > 200 bar und bei Temperaturen im
Bereich von 140 °C bis 300 °C in Gegenwart von Nickel,
Palladium, Palladium/Kupfer oder Palladium/Nickel als
Katalysator hydriert wird.

6. Verfahren zur Herstellung eines benzinlöslichen, hydrierten Alkylarylketon/Formaldehyd-Harzes gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkylarylketon/Formaldehyd-Harz bei einem Wasserstoffdruck > 200 bar und bei Temperaturen im Bereich von 140°C bis 200°C in Gegenwart eines Nickelkatalysators, der mindestens 30 Massen-% Nickel (gerechnet als Metall) enthält, hydriert wird.
7. Verfahren zur Herstellung eines benzinlöslichen, hydrierten Alkylarylketon/Formaldehyd-Harzes gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkylarylketon/Formaldehyd-Harz bei einem Wasserstoffdruck > 200 bar und bei Temperaturen im Bereich von 180°C bis 300°C in Gegenwart eines Palladium-, Palladium/Kupfer- oder Palladium/Nickel-Katalysators, der 0,1 bis 10 Massen-% Palladium enthält, hydriert wird.
8. Verfahren zur Herstellung eines benzinlöslichen, hydrierten Alkylarylketon/Formaldehyd-Harzes gemäß den Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 180°C durchgeführt wird.
9. Verfahren zur Herstellung eines benzinlöslichen, hydrierten Alkylarylketon/Formaldehyd-Harzes gemäß den Ansprüchen 5 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 250°C durchgeführt wird.

10. Verfahren zur Herstellung eines benzinlöslichen,
hydrierten Alkylarylketon/Formaldehyd-Harzes gemäß
den Ansprüchen 5 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
5 daß die Hydrierung bei einem Wasserstoffdruck im
Bereich von 250 bis 350 bar durchgeführt wird.
- 



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0111686

Nummer der Anmeldung

EP 83 11 0665

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
A	DE-C- 826 974 (CHEMISCHE WERKE HÜLS GMBH) * Beispiel *	1,3-5	C 08 G 6/02
D,A	DE-C- 870 022 (CHEMISCHE WERKE HÜLS GMBH) * Anspruch 1; Beispiele 1, 5; Seite 2, Zeilen 57-77 *	1,3,5	
A	DE-C- 711 888 (I.G. FARBENINDUSTRIE AG) * Anspruch; Seite 1, Zeilen 34-37; Seite 2, Zeilen 83-85 *		
A	DE-C- 907 348 (FARBENFABRIKEN BAYER AG)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 7)
			C 08 G 2/00 C 08 G 6/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 02-02-1984	Prüfer HASS C V F
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div>			

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)